

Title	Preparation of Polyamides by Aromatic Substitution(Abstract_要旨)
Author(s)	Tanaka, Ikuzo
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1958-03-24
URL	http://hdl.handle.net/2433/210623
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	田 中 郁 三 た なか いく ぞう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 8 号
学 位 授 与 の 日 付	昭和33年 3月24日
学 位 授 与 の 要 件	工学研究科工業化学専攻・博士課程修了者 (学位規則第5条第1項該当)
学 位 論 文 題 目	Preparation of Polyamides by Aromatic Substitution (芳香環置換反応によるポリアミドの合成)
	(主 査)
論 文 調 査 委 員	教 授 穴 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリアミドを合成するに当り、従来の方法とは異なり、アミド結合を持つ二官能性化合物と芳香環化合物との縮合反応を利用しようと考え、その基礎より研究を始めた次第をまとめたもので、6章よりなっている。

第1章は、N・アシルアミノメチルベンゼンの配向性について調べた研究を記載しているものである。従来、該化合物の配向については諸説があり一定せず、しかも、その証明が十分ではなかった。著者は、まず、混酸を用いてN・ベンジルフタルイミドのニトロ化を行ない、N・オルソおよびパラ・ニトロベンジルフタルイミドをそれぞれ単離するのに成功し、これ等化合物を別途にも合成し、その確実であることを証明した。さらにまた、該化合物のブチル化、アセチル化などによっても、同じことを証明し、該化合物は普通の反応ではオルソ・パラ配向性であることを明らかにしている。

第2章では、ジフタルイミドメチルベンゼンの合成について述べている。前章に記したN・ベンジルフタルイミドに対し、フリーデル・クラフツ反応によって、N・クロールメチルフタルイミドを作用させるとN・N'・メタおよびパラ・キシリレン・ジフタルイミドが得られ、また、ベンゼンを同じ反応によりジフタルイミドメチル化しても、メタおよびパラ・ジ置換体が見出されている。これ等の反応条件下では、塩化アルミニウムによるジ置換体の転位は認められないから、メタ・ジ置換体とパラ・ジ置換体とは、生成後に平衡関係なく、それぞれ直接に原料よりできるものであろうとなし、各異性体の割合を、酸化生成物であるテレフタル酸などのタリウム塩として定量し、モノ置換反応の場合は約50%、ジ置換反応の場合は約40%のパラ・ジ置換体が生成することを明らかにしている。

第3章は、フタルイミドメチル化を種々の化合物について行なった結果を記したものである。ナトリウム・エトキシドを縮合剤として、ベンジルメルカプタンとN・クロールメチルフタルイミドとを縮合させると、フタルイミドメチル・ベンジル・スルフィドが得られる。これを過酸化水素で酸化してスルフォンとなし、続いて、加水分解により、アミノメチル・ベンジル・スルフォンの塩酸塩を得ているが、

かかる反応は、チョールの確重認法としても利用できるものであろうと述べている。また、アセト酢酸エチル、マロン酸エステルなどとN・クロールメチルフタールイミドとの反応について研究し、N, N'・メチレン・ジフタールイミドなどができることのあるのを指摘している。

第4章では、N・メチロールアミドの縮合について述べている。N・メチロールフタールイミドをN・ベンジルフタールイミドと濃硫酸の存在下に縮合させると、N, N'・メタおよびパラ・キシリレン・ジフタールイミドが得られ、パラおよびメタ・ジ置換体の割合は約2対1である。また、N・メチロールフタールイミドとベンゼンとを同じように反応させるに、高融点、不溶性の物質しか得られないが、この反応をポリリン酸を縮合剤として行なうに、ジ置換体として、上記のパラ体およびメタ体が2対3の割合で得られ、その他にN・ベンジルフタールイミド、フタールイミドができることを認めている。しかるに、N・メチロールベンズアミドをベンゼンとポリリン酸とによって縮合させるに、N, N', ジベンゾイル・パラ・キシリレンジアミンのみが単離できることを知り、フタールイミド誘導体にあつては、メチロール体の反応においても、クロールメチル体のフリーデル・クラフツ反応と同じように、メタおよびパラ・ジ置換体を得られるのは、中間に生成するフタールイミドメチル陽イオンが安定に存在し、直接メタ位にはいるためであらうと考えている。

第5章は、以上のような基礎的研究の上に立って、N, N'・ジメチロールアミド類とベンゼンとの縮合によって、ポリアミドを得ようとする試みについて、アミドの種類をいろいろと変えて行なつた研究について記述したものである。N, N', ジメチロールアジポアミドとベンゼンとの縮合では、ポリ・パラ・キシリレン、アジポアミドを得、また、N, N', ジメチロール、こはく酸アミドとベンゼンとの縮合では、ポリ・パラ・キシリレン・こはく酸アミドを得ている。これら高分子化合物について、粘度、ハギンス定数、その他の測定をなし、また、熔融紡糸を試みているが、合成繊維としては実用にならないと指摘している。また、N, N', ジメチロール・テレフタル酸アミドとベンゼンとの縮合では、N, N'・ジベンジルテレフタルアミドが得られるが、不溶性なので、諸種測定ができなかったとしている。なお、これら高分子化合物は、いずれも生成物を分解して、その構造を定めたものである。

第6章は、以上の結論である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規な考えのもとに、ポリアミド系高分子化合物を得ようとして、その基礎より研究を始めた消息を記したものであつて、合成繊維としては直ちに実用になるものができた訳ではないが、その間に種種の新知見を得たものであつて、学術上、工業上、貢献するところが少なくない。したがって、本論文は工学博士の学位論文として適當であると認める。

〔主論文公表誌名〕

Journal of Organic Chemistry (近刊号予定)

〔参 考 論 文〕

な し